تأثیر عملیات نیتراسیون گازی بر رفتار خوردگی پوشش TiO_2 ایجادشده به‌روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی★

حسن بختیاری‌زمانی(۱)   احسان صائب‌نوری(۲)   سیدعلی حسن‌زاده تبریزی(۳)   فاطمه سلحشوری(٤)

چکیده

هدف این پژوهش بررسی رفتار خوردگی پوشش دوپلکس TiO_2-N ایجادشده به‌روش اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی و نیتراسیون گازی است. در مرحله اول، عملیات پوشش‌دهی به‌روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی در الکترولیت حاوی ترکیبات سدیم کربنات و سدیم هیدروکسید برای تشکیل TiO_2 انجام شد. در فرایند دوم پوشش‌دهی، فلز تیتانیم همراه با پوشش اکسید تیتانیم درون کورهٔ تیوبی با دمای ۱۰۰۰ °C به‌مدت ٦ساعت نیترووره شدند تا خواص خوردگی پوشش‌های به‌دست‌آمده باهم مقایسه شود. از آزمون‌های تفرق اشعه‌ایکس برای فازیابی، میکروسکوپ الکترونی روبشی برای ارزیابی مورفولوژی و ساختار سطح و مقطع پوشش‌ها و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک همراه با طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نیز برای بررسی رفتار خوردگی استفاده شد. نتایج آزمون پراش اشعه‌ایکس نشان داد که پوشش اکسید تیتانیم از فاز روتیل و نمونه‌های نیترووره‌شده از فازهای نیترید تیتانیم و $TiO_{0.34}N_{0.74}$ تشکیل شده‌اند. مورفولوژی پوشش‌ها نشان داد که پوشش نمونهٔ اکسید تیتانیم دارای میکرو حفراتی مشهور به ساختار پنکیکی با قطر ٤/١ میکرون بر روی سطح است. همچنین مورفولوژی سطحی پوشش اکسید تیتانیم نیترووره‌شده حاکی از تغییر جزئی در سطح و کاهش قطر حفرات به اندازهٔ ۲/۸ میکرون است که دلیل آن نفوذ نیتروژن در پوشش اکسید تیتانیم است. در پایان نیز نتایج امپدانس و پلاریزاسیون مشخص کرد که نمونه اکسید تیتانیم به‌دلیل ساختار عایق و متراکم اکسیدی مانع از انتقال بیشتر یون خورنده به سطح فلز شده و مقاومت آن نسبت به دیگر نمونه‌ها تا ۱۰برابر بهبود یافته است.

واژه‌های کلیدی: اکسیداسیون الکترولیتی پلاسما، نیتراسیون گازی، اکسید تیتانیم، نیترید تیتانیم، ساختار پنکیکی، رفتار خوردگی.

The effect of gas nitriding process on the corrosion behavior of TiO_2 coating formed by plasma electrolytic oxidation

H. Bakhtiari-Zamani   E. Saebnoori   S.A. Hassanzadeh-Tabrizi   F. Salahshouri

Abstract

This study aimed to investigate the corrosion behavior of TiO_2-N duplex coating formed by Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) and gas nitriding. A TiO_2 film formed on the titanium substrate by PEO in electrolyte containing sodium carbonate and sodium hydroxide in the first step. In the second coating process, the titanium substrate and the titanium oxide coated substrate was nitrided in a tube furnace at 1000 ºC for 6 hours to compare the corrosion properties of the obtained coatings. X-ray diffraction, scanning electron microscopy of top-surface and cross-sectional structure of the layers, and potentiodynamic polarization along with electrochemical impedance spectroscopy was used to investigate the properties of the coatings. The XRD results showed that the titanium oxide coating consisted of a rutile phase, and the nitrified samples consisted of titanium nitride and TiO0.34N0.74 phases. The morphology of the coatings showed that the titanium oxide sample coating had micropores known as the pancake structure with a diameter of 4.1 microns on the surface. Also, the surface morphology of nitrided oxide-coated titanium indicates a slight change in the surface and a reduction in pore diameter of 2.8 microns due to the penetration of nitrogen in the titanium oxide coating. Finally, the results of impedance and polarization showed that the titanium oxide sample, due to its insulating and dense oxide structure, prevented the transfer of more corrosive ions to the metal surface, and its resistance was improved up to 10 times compared to other samples.

Keywords Plasma electrolytic oxidation, Gas nitration, Titanium oxide, Titanium nitride, Pancake structure, Corrosion behavior**.**

★ تاریخ دریافت مقاله ۹۸/٤/۱ و تاریخ پذیرش آن ۹۸/۱۰/۱۵ می‌باشد.

(۱) کارشناس ارشد، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران.

(۲) نویسندهٔ مسئول، استادیار، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران.

Email: saebnoori@pmt.iaun.ac.ir

(۳) دانشیار، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران.

(٤) کارشناس ارشد، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران.

مقدمه

تیتانیم به‌واسطه ترکیبی از ویژگی‌ها مانند نسبت استحکام به وزن و دمای ذوب بالا، مقاومت به خوردگی خوب برای قطعات با کاربری‌های مکانیکی یا به‌وسیله مهندسی سطح کاربرد زیادی داشته است و در صنایع هوافضا، دریانوردی و نیز زمینه‌های زیست پزشکی و بایومدیکال به‌طور گسترده‌ای استفاده می‌شود [1,2].

تیتانیم مقاومت بسیار خوبی به خوردگی در محیط‌های اسیدی، قلیایی و آلی و... دارد. این خاصیت چشمگیر ناشی از تشکیل آنی لایه رویین اکسیدی بسیار چسبنده، محافظ و پایدار دی‌اکسید تیتانیم روی سطح تیتانیم در تماس با هوا و بسیاری از محلول‌های آبی است [6-3]. به‌عبارت دیگر تیتانیم در شرایط معمولی اکسید می‌شود، به‌طوری‌که در مجاورت هوا و به‌طور معمول لایه‌ای از اکسید به ضخامت ۰/۰۱میکرون و به‌صورت ناهموار بر روی سطوح قطعات تیتانیمی تشکیل می‌شود که از سطح فلز محافظت می‌کند [۷].

روش‌های متفاوتی برای پوشش‌دهی تیتانیم ارائه شده است که می‌توان به پاشش پلاسمایی [8]، اکسیداسیون آندی [9]، سل– ژل (Sol- Gel) [10]، رسوب‌دهی از فاز بخار (Chemical Vapor(gas) Deposition) [11] و... اشاره کرد. پوشش‌دهی به‌روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی (Plasma Electrolytic Oxidation) روش نسبتاً جدیدی بوده است که با نام‌های دیگری مانند میکروقوس الکتریکی (Micro- Arc Oxidation) و رسوب جرقهٔ آندی نیز شناخته می‌شود [۱۲]. پوشش‌های اعمال شده به‌روش PEO دارای یک ساختار دولایه شامل یک لایه عایق و یک لایه متخلخل است. پوشش‌های اعمال‌شده با این روش دارای چسبندگی مناسب به زیرلایه بوده است که کارایی آن را افزایش می‌دهد [۱۳].

به‌طورکلی روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی بر پایهٔ پلاریزاسیون آندی مواد تحت فرایند در یک الکترولیت آبی، در شرایط تخلیهٔ پلاسمایی روی سطح آند استوار است. این فرایند برای فلزاتی چون آلومینیم، تیتانیم و منیزیم و آلیاژهای آن‌ها به کار برده می‌شود. امروزه تمایل روبه‌افزایشی در زمینهٔ کاربرد این پوشش وجود دارد، سرعت فرایند نسبتاً زیاد و از لحاظ اقتصادی مقرون‌به‌صرفه است و این امکان وجود دارد که برای قطعاتی به هر شکل و اندازه استفاده شود [19-14].

امروزه از نیتروژن‌دهی به‌عنوان روشی بسیار مهم در صنعت استفاده می‌شود. اولین‌بار نیتروژن‌دهی به‌طور صنعتی در سال ۱۹۲۰ استفاده شد. نیتراسیون سطحی باعث افزایش مقاومت سایشی، استحکام خستگی، سختی سطحی و مقاومت خوردگی می‌شود [۲۰]. تشکیل لایهٔ نیتریدی در تیتانیم و آلیاژهای تیتانیم یک فرایند پیچیده و متشکل از چندین واکنش است که هم‌زمان در مرز بین گاز و فلز و نیز سطح نمونه درحال رخداد است. اگر دمای عملیات نیتراسیون از ۶۰۰ °C بیشتر شود، میزان ترکیب‌شدن نیتروژن در اکسید تیتانیم افزایش می‌یابد و از میزان اکسیژن سیستم کاسته می‌شود تا جایی که ترکیب غیراستوکیومتری TiOxNy به‌حالت استوکیومتری و پایدار TiN تبدیل می‌شود [21,22]. در تحقیق ملکی و همکاران [23]، مشاهده شد که کمترین دانسیتهٔ جریان خوردگی مربوط به نمونهٔ عملیات حرارتی‌شده در اتمسفر نیتروژن است. همچنین پتانسیل خوردگی این نمونه نیز نسبت به نمونهٔ عملیات حرارتی‌شده در اتمسفر آرگون مثبت‌تر است که تأییدکننده تمایل کمتر به خوردگی است؛ دلیل این امر کاهش سرعت انتقال یون‌های مخرب -Cl به سطح فلز ذکر شده است.

هدف از انجام این پژوهش تأثیر عملیات نیتراسیون گازی بر رفتار خوردگی پوشش اکسید تیتانیم ایجادشده به‌روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی است.

مواد و روش تحقیق

نمونه‌های آزمایش‌شده در این تحقیق از جنس تیتانیم خالص تجاری گرید ۲ است که ترکیب شیمیایی آن‌ها در جدول ۱ ذکر شده است.

نمونه‌ها از یک ورق تیتانیم خالص تجاری گرید۲ به ضخامت۳ میلی‌متر با ابعاد ۱۳×۱۳میلی‌متر انتخاب شد. نمونه‌ها با استفاده از سنباده‌های SiC تا شمارهٔ ۱۲۰۰ پرداخت و سپس با پودر آلومینای ۰/۵میکرون پولیش شدند. عملیات حکاکی برای حذف اکسیدهای سطحی، حذف

چربی آلاینده‌های سطح در محلول هیدروفلوئوریک اسید، اسیدنیتریک و آب‌مقطر با نسبت ۱:۱۰:۳۰ (درصد حجمی) به‌مدت ۹۰ثانیه به‌صورت غوطه‌ور انجام شد.

فرایند پوشش‌دهی در مرحلهٔ اول به‌روش اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی برای ایجاد اکسید تیتانیم صورت پذیرفت. از ترکیب ۰/۲مولار سدیم کربنات با ۵گرم بر لیتر هیدروکسید سدیم برای ایجاد پوشش اکسید تیتانیم استفاده شد. شرایط عملیات پوشش‌دهی با فرایند PEO مطابق جدول ۲ در نظر گرفته شد.

عملیات پوشش‌دهی تکمیلی در مرحلهٔ دوم به‌روش نیتراسیون گازی در کورهٔ تیوبی همراه با دمش گاز N2(۹۹/۹۹درصد) انجام شد. در این مرحله، یک نمونهٔ تیتانیمی(TiN) همراه با نمونهٔ پوشش‌داده‌شده اکسید تیتانیم (TiO2-N) درون کوره قرار داده شدند. عملیات نیتراسیون با دمای ۱۰۰۰درجه سانتی‌گراد و فشار نیتروژن ۱/۵ bar در مدت ٦ساعت انجام شد.

برای شناسایی فازهای موجود در سطح نمونه‌های پوشش‌داده‌شده، آزمایش پراش‌سنجی پرتو X بر روی آن‌ها انجام شد. پراش‌سنج پرتو ایکس استفاده‌شده، ساخت شرکت Philipsمدل PW 1730 و مجهز به تک‌فام‌ساز بلوری پرتو Kα-Cu با طول موج ۱/٥٤ آنگستروم بوده است. در همهٔ آزمایش‌ها گام پراش‌سنج ۰/۰۵درجه و زمان هر گام ۱ثانیه انتخاب شد. از اسپکتروسکوپی مادون قرمز به‌عنوان روشی پرقدرت و توسعه‌یافته برای تعیین ساختار و اندازه‌گیری گونه‌های شیمیایی استفاده شد. آنالیز FTIR بر روی پوشش TiO2-N به‌دست‌آمده با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی مادون قرمز مدل Thermo scientific برای شناسایی پیوندهای ایجادشده در طول موج ٤۰۰ تا ٤۰۰۰ cm-1 انجام شد. برای بررسی‌های مورفولوژی از دستگاه میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی مدل Mira 3 TESCAN- XMU با بزرگ‌نمایی تا بیش از ۷۰۰۰۰۰برابر استفاده شد. همچنین از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل LEO 435VP با رزولوشن ٤نانومتر و بزرگ‌نمایی ۱۵ تا ۱۲۰۰۰۰برابر برای تصویربرداری از مقطع استفاده شد. ارزیابی رفتار خوردگی نمونه‌ها در محلول کلرید سدیم ۳/۵درصد در دمای محیط انجام شد. نمونه‌ها در این آزمایش به‌وسیله دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات EG&G مدل PARSTAT 2273 ارزیابی شدند. نمونه‌های آزمایش‌شده، قبل از انجام تست برای پایداری پتانسیل، ۳۰ دقیقه درون محلول یادشده قرار داده شدند. از الکترود مرجع کالومل اشباع، الکترود کمکی گرافیت و الکترود کاری به‌عنوان مجموعه سل الکتروشیمیایی استفاده شد. میزان سرعت روبش ۱میلی‌ولت بر ثانیه بود. شاخه کاتدی تقریبا از ۰/۲۵ولت منفی‌تر از پتانسیل مدار باز نمونه شروع می‌شد و تا حدود ۲ولت به‌سمت مقادیر نجیب در شاخهٔ آندی ادامه می‌یافت. از نرم‌افزار Corr View برای تحلیل نتایج به‌دست‌آمده استفاده شد. آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در ۳۰نقطه در محدوده ۱۰ mHz تا ۱۰۰ kHz در پتانسیل مدار باز ±۱۰ mV انجام و نتایج آن با نرم‌افزار Z View تحلیل شد.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی اسمی تیتانیم خالص تجاری گرید ۲ (درصدWt)

Ti	Residual	O	N	C	H	Fe
Balance	<۰/۴	<۰/۲۵	<۰/۰۳	<۰/۰۸	<۰/۰۱۵	<۰/۳

جدول ۲ شرایط سیستماتیک دستگاهی در فرایند پوشش‌دهی TiO_2

زمان فرایند (Min)	سیکل‌کاری (درصد)	فرکانس (Hz)	دانسیتهٔ جریان (mA/Cm^2)	نوع جریان	نمونه
۱۰	۱۰	۱۵۰۰	۱۰۰	پالسی تک قطبی	TiO_2

نتایج و بحث

شکل ۱ الگوهای پراش پرتو X، پس از انجام فرایندهای اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی و نیتراسیون گازی را در مقایسه با یکدیگر و فلز زیرلایه نشان می‌دهد. الگوی پراش پرتو X نمونهٔ TiO_2 مربوط به نمونهٔ پوشش‌داده‌شده به‌روش PEO است که شامل اکسید تیتانیم کریستالی روتیل با ساختار تتراگونال است. در این الگو تعدادی پیک تیتانیم دیده می‌شود که به‌دلیل نفوذ بالای اشعه‌ایکس در حفرات پوشش است. شرایط پوشش‌دهی برای این نمونه طوری بوده که میزان فاز آناتاز بسیار کم است؛ دلیل این امر اثرات گرمایشی جرقه‌های پلاسما در طول عملیات پوشش‌دهی و ایجاد دمای بالای ٤٠٠℃ است، به‌عبارت دیگر مکانیزم غالب تشکیل این لایهٔ اکسیدی، اکسیداسیون حرارتی بوده است [٢٤,25]. الگوی XRD نمونهٔ TiN مربوط به نمونهٔ پوشش‌دهی‌شده به‌روش نیتراسیون گازی است. تشکیل لایهٔ نیتریدی در جریان گاز نیتروژن بر روی سطح تیتانیم خالص تجاری در دمای بالا سبب جذب نیتروژن در سطح و نفوذ آن به داخل تیتانیم می‌شود؛ به‌عبارت دیگر در نتیجه واکنش نیتروژن یک لایهٔ نیترورهشده تشکیل می‌شود که شامل یک لایهٔ ترکیبی بر روی سطح فلز است که عمدتاً شامل نیتریدهای تیتانیم با ساختار مکعبی همچون TiN و Ti_2N است و به‌دنبال آن یک منطقهٔ نفوذی متشکل از یک محلول جامد در فاز HCP α–Ti است. همان‌طور که در الگوهای نمونه‌های نیتراسیون گازی مشاهده می‌شود، پیک‌های TiN، Ti_2N و گاهی α–(N) با پیک تیتانیم هم‌پوشانی دارند که دلیل آن وجود محلول جامد α–Ti با نیتروژن است [26,27]. در الگوی نمونهٔ TiO_2-N علاوه بر فازهای یادشدهٔ δ-TiN، ε-Ti_2N و N_2، فاز $TiO_{0.34}N_{0.74}$ با ساختار منوکلینیک همراه با TiO_2 روتیل نیز مشاهده می‌شود. فاز $TiO_{0.34}N_{0.74}$ ناشی از وجود نیتروژن در ساختار TiO_2 است که سبب شده است از میزان اکسیژن اکسید تیتانیم کاسته شود و بر میزان نفوذ و تشکیل فاز یادشده افزوده شود و ترکیبی غیراستوکیومتری به‌وجود آورد. پیک‌های حاصل‌شده از این نمونه پهن‌تر از دیگر نمونه‌های TiO_2 و TiN است که حاکی از کوچک‌ترشدن اندازهٔ کریستال‌هاست.

به‌طورکلی واکنش هایی که امکان رخدادن آن ها برای تولید TiO_2، TiN و $Ti(O_{2-x}N_x)$ وجود دارد، عبارت‌اند از:

$$Ti = Ti^{4+} + 4\,e^- \quad (۱)$$

$$Na_2CO_3 = 2\,Na^+ + CO_3^{2-} \quad (۲)$$

$$NaOH = Na^+ + OH^- \quad (۳)$$

$$H_2O = H^+ + OH^- \quad (٤)$$

$$2\,OH^- = O^{2-} + H_2O \quad (۵)$$

$$Ti^{4+} + 2\,OH^- + H_2O = TiO_2 + 2\,H_3O^+ \quad (٦)$$

$$Ti^{4+} + 2\,H_2O = TiO_2 + 4\,H^+ \quad (۷)$$

$$Ti^{4+} + 2\,O^{2-} = TiO_2 \quad (۸)$$

$$Ti + \frac{1}{2}N_2 = TiN \quad (۹)$$

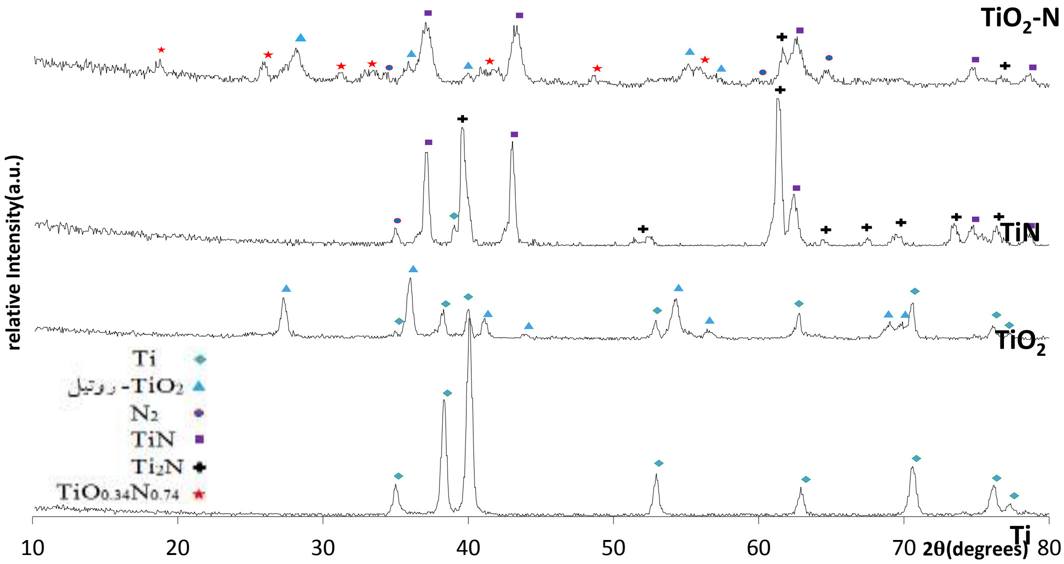
$$2\,Ti + \frac{1}{2}N_2 = Ti_2N \quad (۱۰)$$

$$TiO_2 + N_2 = TiO_xN_y \quad (۱۱)$$

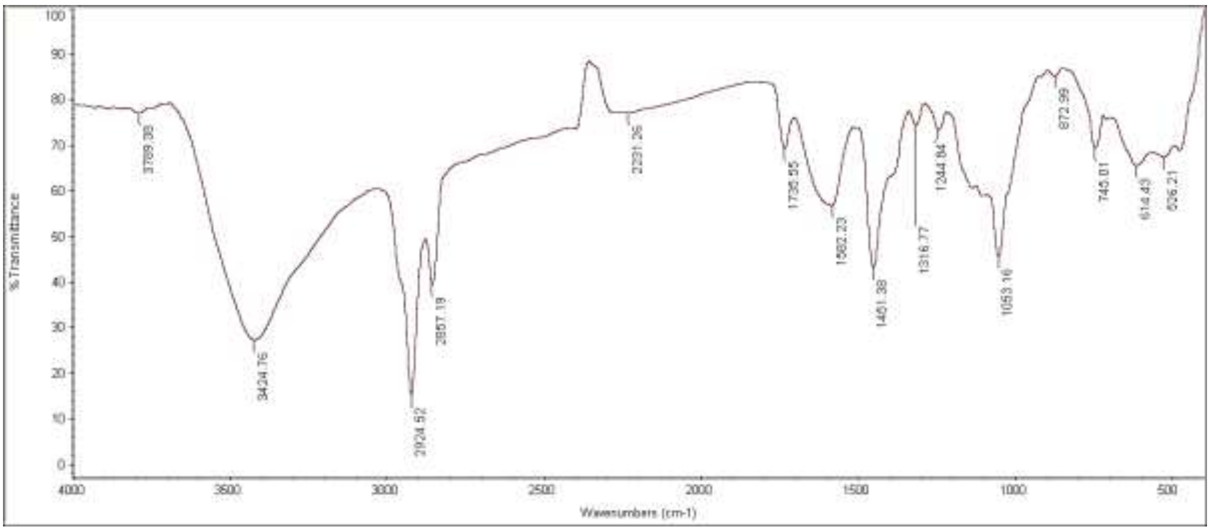
$$2\,Ti + N_2 = 2\,TiN + 2\,O_2 \quad (۱۲)$$

در راستای تأیید آنالیز XRD و مشخص‌شدن پیوند بین اکسیژن و نیتروژن در پوشش TiO_2-N، از نمونه یادشده آنالیز FTIR گرفته شد که در شکل ۲ ملاحظه می‌شود.

در طیف FTIR، باندهای جذب در عددهای موج حدود ٦٦٠، ۱۰۷۰، ۱۲٤٤، ۱۳۱٦، ۱۵۸۲ و ۲۳٦۰ cm^{-1} مشخص شده که در تحقیق احمدپور و همکاران [۲۸] نیز تأیید شده است. باند جذب در عدد ٦٦٠ cm^{-1} به وضعیت‌های کششی Ti-O و Ti-O-Ti نسبت داده می‌شود. همچنین پیک‌های باند ۱۲٤٤، ۱۳۱٦، ۱۵۸۲ و ۲۳٦۰ cm^{-1} متناظر با ارتعاشات کششی پیوندهای N-O و N=O است. پیک در عدد موج ۱۰۷۰ cm^{-1} نیز به ارتعاش باند Ti-N نسبت داده شده است.



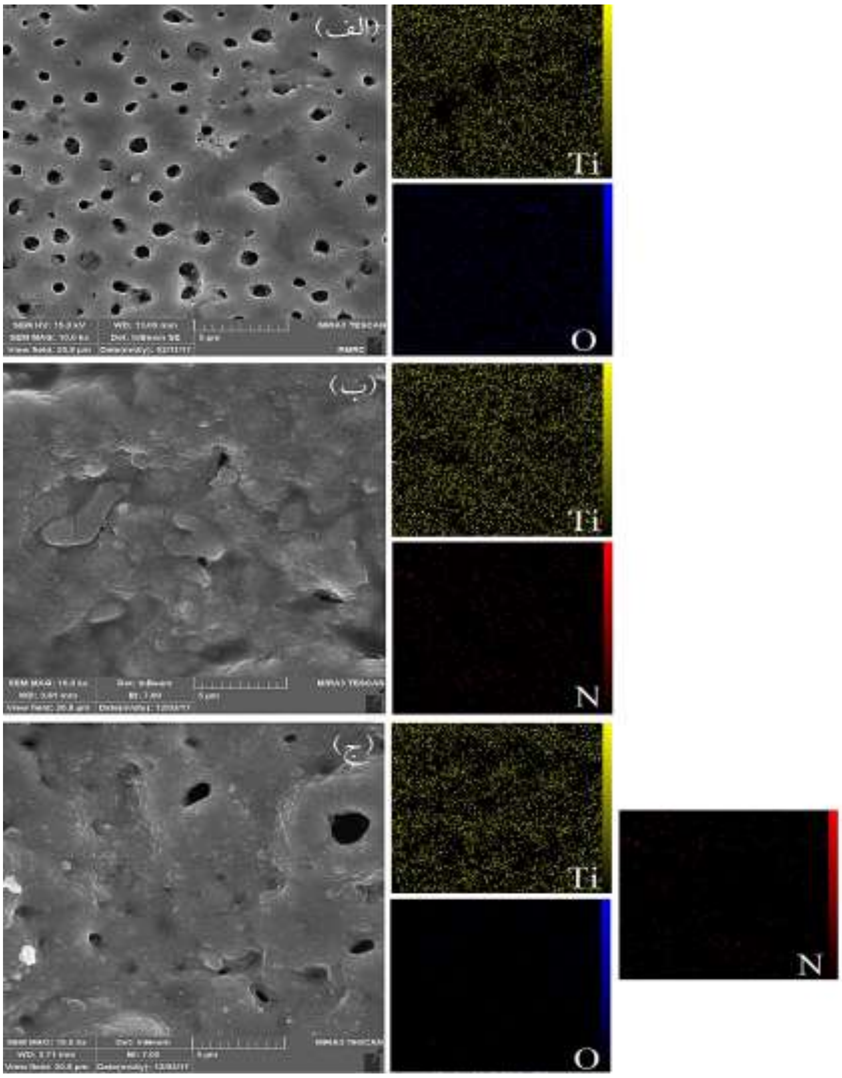
شکل ۱ نمودار XRD نمونه‌های بدون پوشش و پوشش‌داده‌شده به‌روش PEO و نیتراسیون گازی



شکل ۲ نمودار FTIR نمونه پوشش‌دار دولایه TiO_2-N

شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سطح نمونه‌های پوشش‌داده‌شده به‌روش PEO و نیتراسیون گازی را نشان می‌دهد. ساختار نمونهٔ TiO_2(۳–الف) شامل دانه‌هایی با سایزهای مختلف و میکرو حفراتی روی این دانه‌هاست (ساختار پنکیکی) [۲۹]. سطح خارجی این پوشش، ظاهری مشخص دارد، یعنی سطح پوشش شامل تعداد زیادی تخلخل با اندازه‌های مختلف است. نمونهٔ TiN (۳–ب) ظاهری متراکم را نشان می‌دهد که لایهٔ نیتروره‌شده، کامل روی سطح تشکیل شده است. نمونهٔ یادشده دارای نقایص زیادی از جمله چاله‌های کوچک و میکرو شکاف‌هایی در سطح است. مطابقت‌نداشتن انقباض حرارتی بین فازهای به‌دست‌آمده می‌تواند به تولید تنش حرارتی باقی‌مانده در طول خنک‌شدن از دمای نیتراسیون به دمای اتاق منجر شود؛ از طرفی هم نقص‌های موجود ساختارهای نیتریدی و اکسیدی می‌توانند

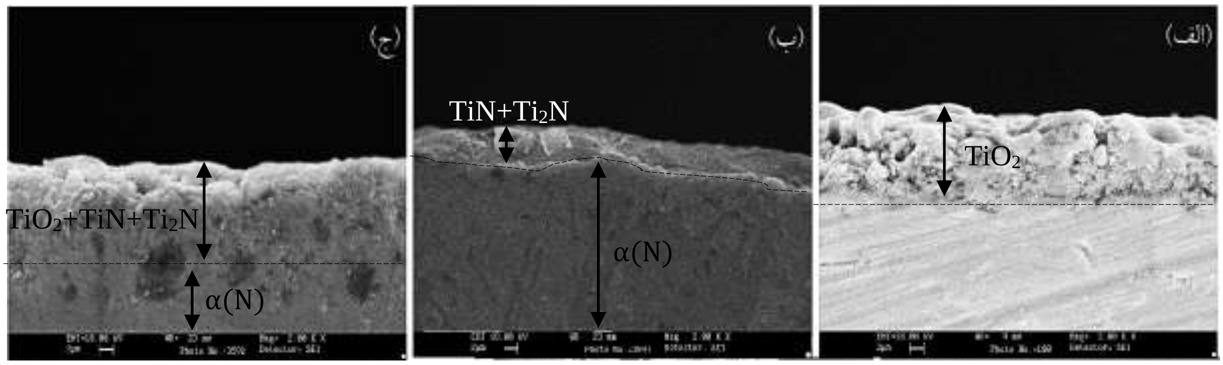
سبب ایجاد تنش باقی‌مانده شود [30]. به‌طورکلی، تنش باقی‌مانده بالا می‌تواند باعث ایجاد ترک و کندگی در پوشش و تغییر مورفولوژی شود. مورفولوژی سطح نمونهٔ TiO_2-N (۳-ج) مشابه ساختار نمونهٔ TiO_2 است، با این تفاوت که در کنار حفرات موجود ذرات کروی‌شکل پدید آمده است که اصطلاحاً به آن ساختار گل‌کلمی گفته می‌شود. حفرات نمونهٔ TiO_2-N نسبت به نمونهٔ TiO_2 کوچک‌تر و گاهی محو شده که علت آن نفوذ نیتروژن در ساختار اکسید تیتانیم است (قطر تخلخل‌ها از ٤/١میکرون به ۲/۸ کاهش یافته است). دلیل وجود این ساختار نیز تأثیر حرارت ناشی از عملیات نیتروژن‌دهی بوده که باعث تبلور ذرات سطحی TiO_2 شده است. توزیع عناصر بر روی سطح پوشش‌های TiO_2، TiN و TiO_2-N در شکل ۳ ملاحظه می‌شود، به‌طوری‌که در نمونهٔ TiO_2 میزان اکسیژن حدود ٤٦/٥درصد وزنی است و در نمونهٔ TiN میزان توزیع نیتروژن حدود ۳۳/۷درصد وزنی است. در نمونهٔ TiO_2-N نیتروژن به درون پوشش اکسید تیتانیم و فلز تیتانیم به‌صورت یکنواخت نفوذ کرده است، به‌طوری‌که میزان اکسیژن و نیتروژن به‌ترتیب ٢٦/٢ و ٢٢/٤ درصد وزنی مشخص شد.



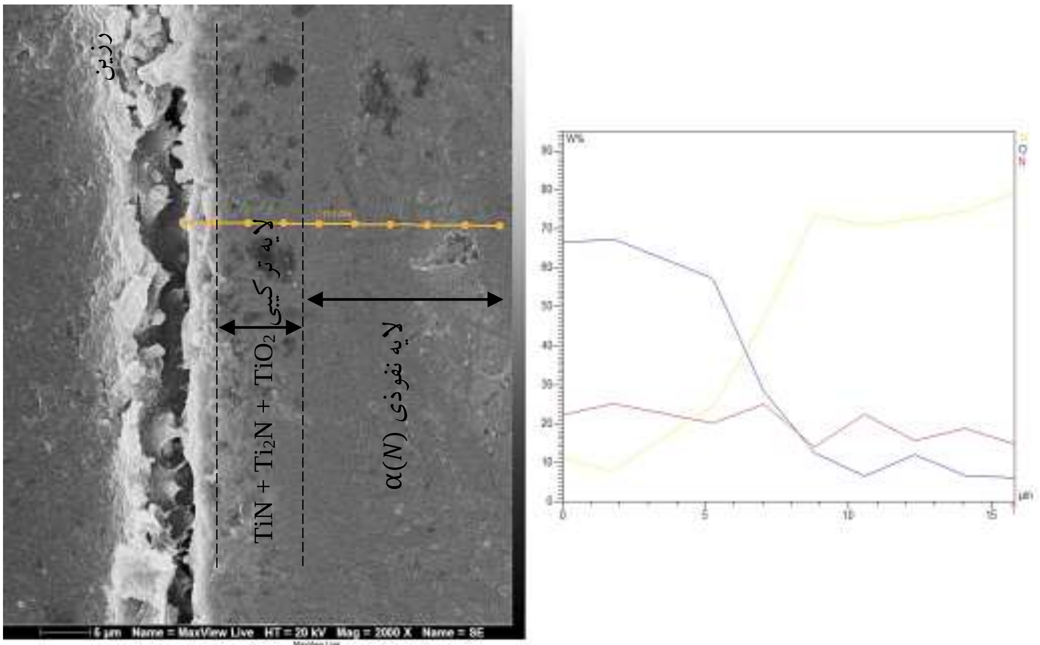
شکل ۳ تصاویر SEM: (الف) TiO_2 پوشش‌داده‌شده به‌روش PEO، (ب) TiN پوشش‌داده‌شده به‌روش نیتراسیون گازی و (ج) پوشش TiO_2 نیترورِه‌شده (دوپلکس)

شکل ٤ تصاویر سطح مقطع نمونه‌های پوشش‌داده‌شده TiO_2، TiN و TiO_2-N را نشان می‌دهد. باتوجه‌به تصاویر ملاحظه می‌شود که ضخامت نمونه‌ها به‌ترتیب ۷/۹، ۳/۳ (۳/۳میکرون لایه ترکیبی TiN و Ti_2N، حدود ۲۵میکرون لایه نفوذی) و ۸/۷میکرومتر است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، پس از انجام عملیات نیتراسیون گازی بر روی پوشش TiO_2 اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی، شاهد پرشدن منافذ و تخلخل‌های مقطع هستیم که به‌معنای نفوذ نیتروژن در پوشش اکسید تیتانیم است.

شکل ۵ تصویر SEM الکترون برگشتی و آنالیز خطی پوشش TiO_2-N است. باتوجه‌به تصویر SEM الکترون برگشتی منطقه نفوذی و لایهٔ ترکیبی TiN، Ti_2N و TiO_2 و گاهی TiO_xN_y ملاحظه می‌شود. آنالیز اسکن خطی نمونهٔ یادشده نشان داد که از سطح تا عمق ۱۵میکرومتر میزان نیتروژن ثابت است، در صورتی که تا عمق حدود ۹میکرون میزان اکسیژن که مربوط به پوشش اکسیدی است، زیاد بوده است، درحالی‌که میزان تیتانیم، رفتاری برعکس اکسیژن دارد.



شکل ٤ تصاویر سطح مقطع نمونه‌های پوشش‌داده‌شده: (الف) TiO_2، (ب) TiN و (ج) TiO_2-N



شکل ۵ تصویر آنالیز خطی سطح مقطع نمونهٔ پوشش‌داده‌شده TiO_2-N

شکل ٦، نمودار تغییرات پتانسیل مدار باز (OCP) (Open Circuit potential) با گذشت زمان را در محیط 3.5درصدWt NaCl نشان می‌دهد. پتانسیل مدار باز یک پارامتر مناسب برای ارزیابی تمایل به خوردگی ماده در یک محیط خاص است و هر قدر این مقدار منفی‌تر باشد، تمایل به خوردگی بیشتر است. بنابراین از ارزیابی پتانسیل مدار باز برای پیش‌بینی تمایل به خوردگی پوشش استفاده می‌شود [۳۱].

همان‌گونه که در این شکل مشاهده می‌شود، مقدار پتانسیل مدار باز زیرلایه در لحظات اولیهٔ غوطه‌وری به سرعت افزایش می‌یابد. این امر بیانگر پایداری لایهٔ اکسید تیتانیم طبیعی تشکیل‌شده روی سطح در شرایط آزمایش است. پس از ۳۰دقیقه، مقدار پتانسیل مدار باز تیتانیم به یک مقدار شبه‌پایدار می‌رسد که بیانگر حل شدن فعال تیتانیم در محیط خورنده و تشکیل لایهٔ اکسیدی بر روی سطح است [32].

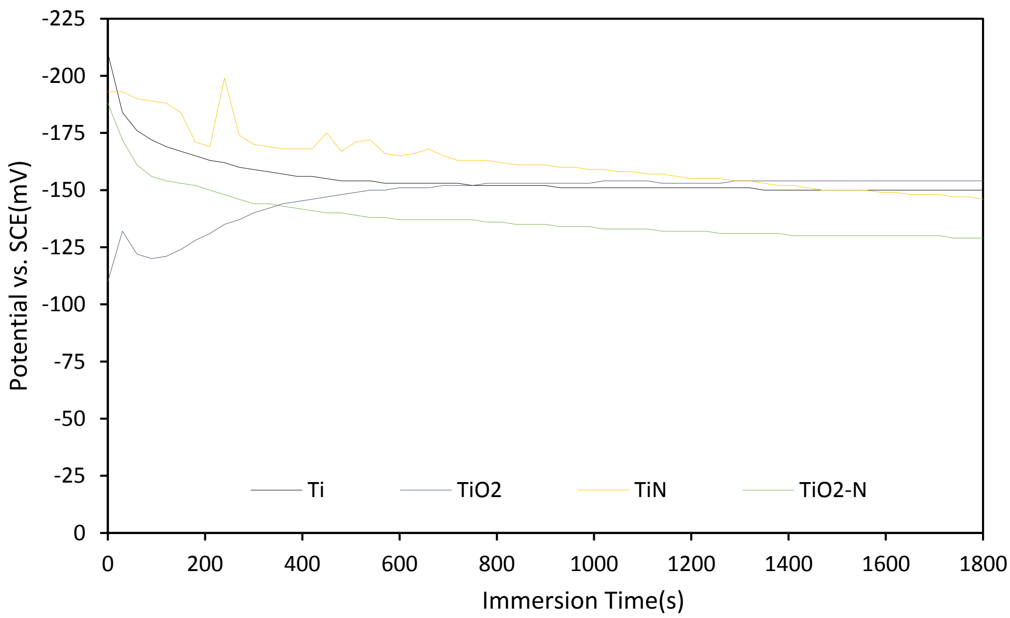
مقدار پتانسیل مدار باز نمونهٔ TiO_2 نسبت به زیرلایه در ابتدای زمان غوطه‌وری کاهش چشمگیری داشته، درحالی‌که اختلاف این مقدار برابر ۰/۱ mV + است؛ این امر بیانگر کاهش نسبی پایداری ترمودینامیکی در اثر ایجاد لایهٔ اکسیدی حاوی فاز روتیل و آناتاز است.

نمونهٔ نیتروره‌شده TiN دارای نوساناتی در زمان‌های ابتدایی غوطه‌وری است که پس از حدود ٤دقیقه ناگهان کاهش شدیدی در پتانسیل از خود نشان می‌دهد که این امر به‌دلیل وجود چاله‌ها و بسته‌شدن سریع آن‌ها در اثر حضور محصولات خوردگی در داخل حفرات خوردگی است. به‌عبارت دیگر به‌محض پرشدن یک حفره به‌وسیله محصولات خوردگی، حفره دیگری وارد عمل و موجب آزادشدن یون‌ها در محلول می‌شود که خود پتانسیل خوردگی را به مقادیر منفی‌تر سوق می‌دهد [۳۱ و ۳۳]. لازم به ذکر است که نمونهٔ TiO_2-N نیز دارای رفتاری مشابه نمونهٔ TiN است با این تفاوت که میزان نوسان ایجادشده در نمونهٔ یادشده بسیار کمتر است، زیرا بیشتر حفرات پوشش اکسیدی ایجادشده به‌روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی در عملیات نیتراسیون گازی پر شده است. دربارهٔ نوسانات پتانسیل خوردگی برحسب زمان چنین گفته می‌شود که نبود تعادل میان واکنش‌های شیمیایی خوردگی موجب چنین نوساناتی می‌شود و این‌که یک نمونه از نوساناتی برخوردار است که می‌تواند با زبری سطح آن رابطه داشته باشد، به‌گونه‌ای که میزان نوسانات یک نمودار پتانسیل خوردگی برحسب زمان نسبت مستقیمی با میزان حفرات و چاله‌ها در سطح نمونه دارد [۳۳]. گفتنی است که نمونهٔ TiO_2-N دارای پتانسیل مثبت‌تری(۱۵ mV+) نسبت به ۲نمونهٔ پوشش‌دار TiN و TiO_2 است.

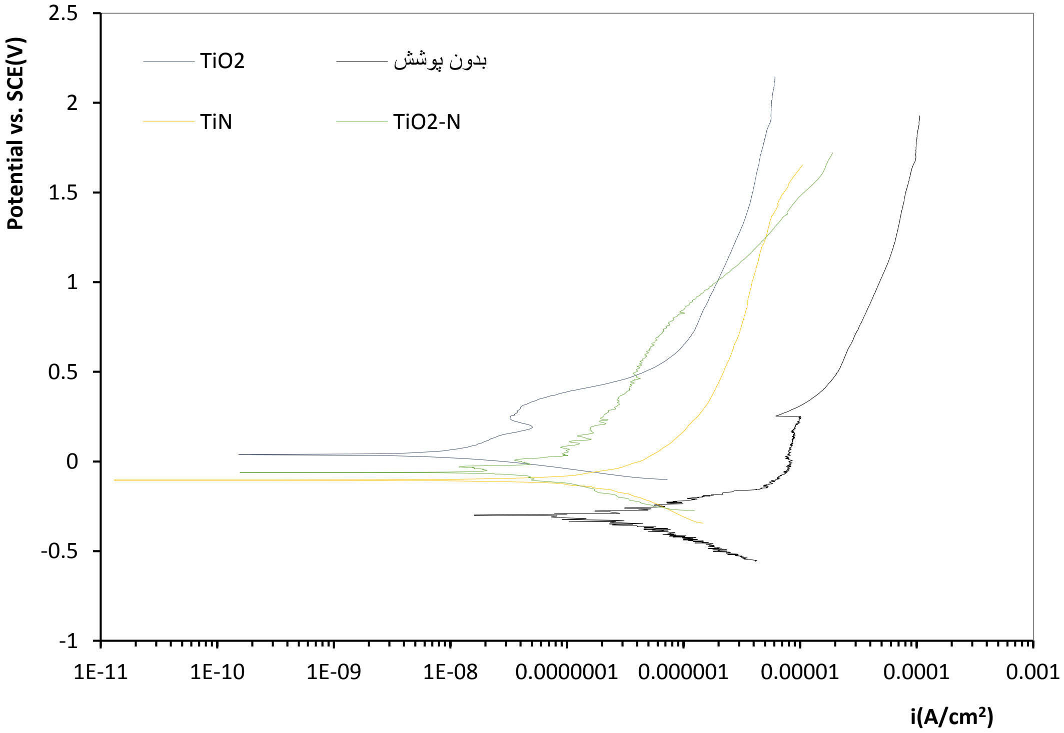
شکل ۷ و جدول ۳ به‌ترتیب نمودار پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک و داده‌های منحنی پلاریزاسیون را نشان می‌دهند. این آزمون برای مقایسهٔ رفتار خوردگی نمونه‌های بدون پوشش و پوشش‌دار در محلول ۳/۵درصد وزنی سدیم کلرید پس از ۳۰دقیقه غوطه‌وری انجام شد.

شیب منحنی‌های کاتدی نمونه‌های بررسی‌شده نشان می‌دهد که روند افزایشی شیب آن‌ها به‌صورت $TiN > Ti > TiO_2\text{-}N > TiO_2$ تغییر یافته است؛ از افزایش تغییر شیب مشخص می‌شود که مکانیزم واکنش انجام‌شده تحت کنترل مکانیزم کاتدی است، زیرا وقتی مکانیزم کنترل کاتدی باشد، میل پتانسیل خوردگی در جهت فعال‌ترشدن بوده که نشانگر افزایش سرعت خوردگی است [۳٤]. دربارهٔ نمونه‌های پوشش‌داده‌شده مشاهده می‌شود که اولین اثر در آن‌ها این است که شاخه آندی نمودار به‌سمت چپ کشیده می‌شود، اما به‌دلیل وجود حفرات و ترک‌ها، سطح قطعه تحت تهاجم یون خورنده قرار می‌گیرد. در نتیجه این شاخه‌ها شکسته و به‌سمت چگالی جریان بالا متمایل می‌شوند. شیب آندی پوشش‌ها و نمونه بدون پوشش دارای تغییر زیادی بوده است که در تحلیل آن می‌توان گفت در نمونهٔ بدون پوشش سطح بلافاصله بعد از پلاریزه‌شدن و طی‌کردن دانسیتهٔ جریانی در حدود $۱۰^{+۲}$ شروع به پسیوشدن می‌کند و لایهٔ مقاوم اکسیدی بر روی سطح فلز به‌وجود می‌آورد و تا پتانسیل حدود ۲ V ادامه دارد (در پتانسیل حدود ۰/۵ V و دانسیتهٔ جریان A/I^2 $۱۰^{-۵}$ یک نویز به‌وجود آمده است که احتمالاً ناشی از آزادشدن حباب اکسیژن بر روی سطح فلز است). تغییرات در شاخهٔ نمونهٔ TiN شامل ۳مرحله است: در مرحله اول و

شروع ناحیهٔ آندی اندکی سطح دچار خوردگی شده است و پس از آن در مرحله دوم سطح پسیوشده و در پتانسیل ۱/۵ V این لایه محافظ ایجادشده بر روی پوشش نیتروره‌شده شکسته می‌شود (مرحله سوم). ایجادشدن لایهٔ محافظ اکسیدی در TiN ناشی از نفوذ یون کلر در حفرات و ترک-های سطحی این پوشش است که پس از تماس با سطح فلز در ناحیهٔ فصل مشترک فلز/پوشش، اندکی سطح فلز دچار خوردگی شده و نهایتاً به‌دلیل رفتار اکتیو-پسیو Ti این ناحیه روئین و باعث ایجاد ناحیهٔ دوم شده است که با افزایش پتانسیل این فیلم شکسته می‌شود و خوردگی را تشدید می‌کند (همهٔ نمونه‌ها، ناحیهٔ فعالی را در ابتدای شاخهٔ آندی خود نشان می‌دهند که در آن دانسیتهٔ جریان به‌سرعت افزایش می‌یابد. این افزایش سریع دانسیتهٔ جریان در ناحیهٔ فعال اساساً ناشی از فرایند اکسیداسیون فلز در فصل مشترک فلز/اکسید است و دوباره لایه غیرفعال ضعیف‌تری تشکیل می‌شود [35]). تفاوت شاخه‌های آندی نمونه‌های TiO_2 و TiO_2-N به‌دلیل وجود نیتروژن در ساختار پوشش اکسیدی است. در بحث کلی برای این نمونه‌ها می‌توان گفت که میزان خوردگی اولیه در نمونهٔ TiO_2-N کمتر از نمونهٔ TiO_2 است و بلافاصله بعد از شروع شاخهٔ آندی مانند نمونهٔ TiN رفتار کرده است، اما به‌دلیل واکنش‌های احتمالی رخدادهٔ ناشی از وجود نیتروژن در TiO_2 این فیلم شکسته و مجدد در پتانسیل بالاتر رفتار اکسیدی پیدا کرده و شروع به پسیوشدن کرده است. به‌عبارت بهتر می‌توان گفت که نمونهٔ TiO_2-N یک رفتار دوگانه مشابه نمونه‌های TiO_2 و TiN را ایفا می‌کند. به‌طورکلی هنگامی که دانسیتهٔ جریان بحرانی پسیو کم باشد، لایهٔ محافظ به‌راحتی تشکیل می‌شود و هرچه دانسیتهٔ جریان پسیو کمتر و پتانسیل ترنس پسیو بیشتر باشد، این لایهٔ محافظ پایدارتر خواهد بود [35].



شکل ٦ نمودار پتانسیل مدار باز نمونه‌های پوشش‌داده‌شده و بدون پوشش



شکل ۷ نمودار پلاریزاسیون پتانسی و دینامیک نمونه‌های بدون پوشش و پوشش‌داده‌شده به‌روش PEO و نیتراسیون گازی

جدول ۳ نتایج نمودار پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک نمونه‌های بدون پوشش و پوشش‌داده‌شده به‌روش PEO و نیتراسیون گازی

نمونه	β_c (mV/decade)	β_a (mV/decade)	E_{corr} (mV vs. SCE)	I_{corr} (nA/cm^2)	$I_{passivation}$ (μA/cm^2)	R_p (KΩ.cm^2)	V_{corr} (μm/year)
بدون پوشش	−۲۰۴	۱۳۰	−۳۰۰	۲۴۲/۰۱	۶/۳۷	۱۰۱	۸۳/۲
TiO_2	−۷۴	۱۹۵	۴۰	۸/۴۴	۱/۲۷	۱۰۷۲	۲/۹
TiN	−۲۳۲	۲۸۰	−۱۳۰	۲۰۱/۸۰	۳/۶	۱۹۰	۶۹/۴
TiO_2-N	−۱۷۰	۱۶۲	−۳۱	۳۰/۲۲	۰/۸۴	۵۸۵	۱۰/۴

نتایج نشان می‌دهد که پتانسیل خوردگی به‌عنوان معیاری از تمایل ترمودینامیکی به خوردگی پوشش در مقایسه با نمونهٔ بدون پوشش، افزایش می‌یابد که این به‌معنای پایداری شیمیایی بیشتر و تمایل به خوردگی کمتر است. به‌عبارت بهتر پتانسیل خوردگی پوشش‌ها نیز نسبت به پتانسیل خوردگی نمونهٔ بدون پوشش به مقادیر مثبت‌تر تغییر پیدا کرده که بیانگر کنترل آندی فرایند خوردگی به‌وسیلهٔ این پوشش‌هاست. پتانسیل خوردگی نمونه‌ها به‌صورت TiO_2 > TiO_2-N > TiN > Ti تغییر کرده است؛ این بدین معنی است که تمایل به خوردگی نمونهٔ TiO_2 کمتر از ۲نمونهٔ TiN و TiO_2-N است که احتمالاً دلیل آن نفوذ زیاد نیتروژن در شبکهٔ اکسید تیتانیم است. به‌عبارت بهتر وجود نیتروژن در ساختار TiO_2 سبب شد پوشش دارای هدایت الکتریکی شود و از حالت عایق به یک نیمهٔ هادی تبدیل شود که این امر سبب واکنش‌پذیری (انتقال الکترون و تبادل بار الکتریکی) بیشتر در سطح پوشش و نهایتاً افزایش سرعت خوردگی شده است. تغییر شیب چشمگیر در نمونه‌ها رخ داده است که نقطهٔ عطف آن بر پتانسیل‌هایی دلالت دارد که عملاً سینتیک تشکیل

لایه‌های سطحی را تغییر داده است.

دانسیتهٔ جریان خوردگی به کمک برون‌یابی تافل و از برخورد خطوط مماس بر ناحیهٔ خطی شاخهٔ آندی و کاتدی به‌دست آمد. تغییر دانسیتهٔ جریان خوردگی نمونه‌های پوشش‌داده‌شده حاکی از محدودشدن واکنش‌های آندی و پایداری شیمیایی بالاتر نسبت به تیتانیم است؛ به‌عبارت دیگر کاهش دانسیتهٔ جریان بیانگر کاهش نرخ واکنش‌های الکتروشیمیایی یا مهارشدن واکنش‌های خوردگی است. باتوجه‌به داده‌های جدول ٤ ملاحظه می‌شود که دانسیتهٔ جریان خوردگی برای نمونه‌های TiO_2، TiO_2-N و TiN به‌ترتیب ۳۰، ۸ و ۲ برابر نسبت به نمونهٔ بدون پوشش کاهش یافته است.

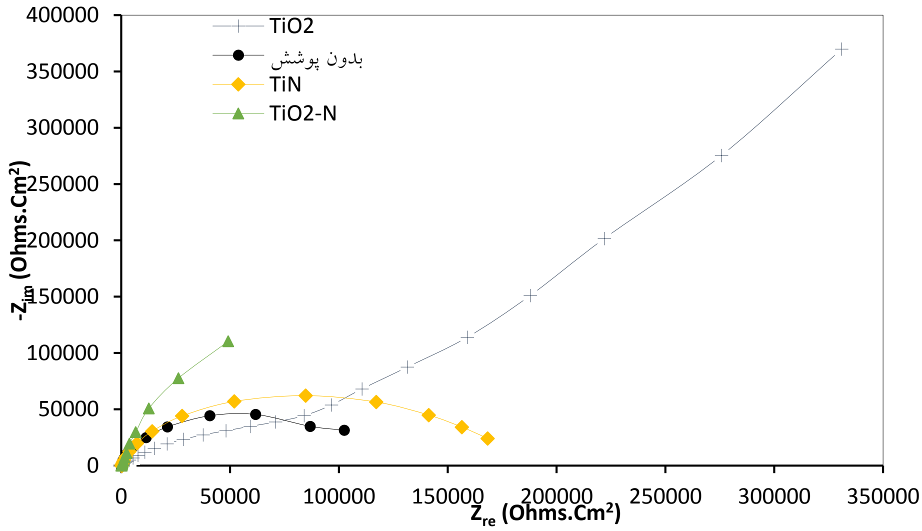
مقاومت پلاریزاسیون براساس رفتار پلاریزه خطی در نزدیکی پتانسیل مدار باز یا همان برون‌یابی تافلی شیب خطوط محاسبه می‌شود. به‌طورکلی پوشش‌ها می‌توانند مقاومت به خوردگی را با افزایش مقاومت انتقال بار در فصل مشترک فلز-الکترولیت، محدودکردن جذب یون‌های مهاجم و افزایش پتانسیل زیر لایه، افزایش دهند [۳٦]. در تحلیل کلی مقاومت به خوردگی نمونه‌ها، می‌توان گفت که پوشش TiO_2 با افزایش ضخامت و تراکم، راه نفوذ محلول خورنده به زیر لایه را محدود کرده و باعث بهبود مقاومت به خوردگی شده است. همچنین پوشش نمونهٔ TiN با ایجاد یک لایهٔ محافظ نیتریدی، مقاومت پلاریزاسیون تیتانیم را افزایش می‌دهد، اما به‌دلیل فعال‌تربودن نسبت به اکسید تیتانیم، مقاومت آن کمتر است. پوشش دوپلکس TiO_2-N مقاومتی بین نمونه‌های TiO_2 و TiN دارد، زیرا دارای رفتاری دوگانه است؛ یعنی ایجاد پوشش اکسیدی روی تیتانیم، سطح مؤثر برای روی‌دادن مکانیزم‌های خوردگی را کاهش می‌دهد، اما وجود نیتروژن اضافه‌شده در ساختار سبب افزایش واکنش‌پذیری این نمونه در مواجهه با یون‌های خورنده می‌شود و مقاومت به خوردگی را کاهش می‌دهد. باتوجه‌به جدول داده‌ها می‌توان گفت که مقاومت به خوردگی نمونه‌های پوشش‌دار TiO_2، TiN و TiO_2-N به‌ترتیب ۱۰، ۳ و ٦برابر نسبت به نمونهٔ بدون پوشش افزایش یافته است.

ملاحظه شد که کمترین سرعت خوردگی مربوط به نمونهٔ TiO_2 با ۲/۹ μm/year و کاهش ۲۸برابری نسبت به نمونهٔ بدون پوشش است.

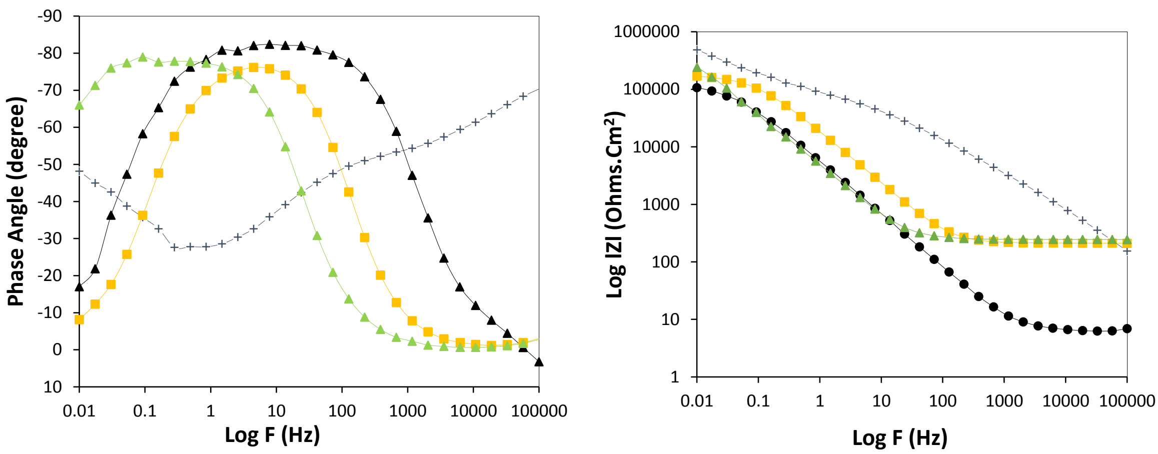
شکل ۸ نمودارهای نایکوئیست (Nyquist) و باد (Bode) را برای نمونه‌های بدون پوشش و پوشش‌دهی‌شده پس از ۳۰دقیقه غوطه‌وری در محلول ۳/۵ NaCl درصد مشخص می‌کند. همچنین شکل ۹ مدار معادل و جدول ۵ اطلاعات استخراج‌شده از نمودارها و مدار معادل معرفی‌شده را نشان می‌دهد. مکانیزم عملکرد مقاومت به خوردگی پوشش‌های ایجادشده با طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی بررسی شد که روش قدرتمندی در ارزیابی رفتار خوردگی پوشش‌هاست.

منحنی‌های نایکویست زیر لایهٔ تیتانیم بدون پوشش و پوشش TiN دارای یک نیمه حلقهٔ خازنی در همهٔ فرکانس‌هاست. این رفتار به‌دلیل تشکیل یک لایهٔ الکتریکی بر روی سطح نمونه و ظاهرشدن یک ثابت زمانی در مدار معادل ارائه شده است. با اندازه‌گیری قطر نیمهٔ حلقه در منحنی نایکویست زیر لایه، مقاومت به خوردگی آن به‌دست آمد. در مقابل، منحنی نایکویست نمونهٔ دارای پوشش TiO_2 دارای یک نیمهٔ حلقهٔ خازنی همراه با ثابت واربرگ باز (Warburg Open terminus) است. در این مدار معادل، ۲نیمهٔ حلقهٔ خازنی رفتار امپدانس پوشش را در فرکانس‌های بالا برای ۲لایه متخلخل و متراکم نشان می‌دهد، همچنین عنصر واربرگ پدیده نفوذ را بر اثر سرعت تبادل بار بین فلز و گونه‌های الکترواکتیو حفرات راه به در را در فرکانس‌های کم نمایان می‌کند. رفتار امپدانس واربرگ چیزی بین یک مقاومت ایدئال و یک خازن ایدئال است [37]. منحنی نایکوئیست نمونهٔ دوپلکس TiO_2-N دارای ۲ثابت زمانی در مدار معادل پیشنهادی است که حلقه کوچک‌تر در فرکانس‌های بالا مربوط به لایهٔ نیتروره‌شده و متخلخل خارجی بوده و در مقابل حلقهٔ بزرگ‌تر در فرکانس‌های پایین مربوط به پوشش متراکم TiO_2 و لایهٔ دوگانه است. به‌طورکلی رفتار خازنی در فرکانس بالا نمایانگر فعالیت پوشش است و درواقع افزایش آن نشان از اشباع‌شدن پوشش از محصول خورنده دارد و حلقه موجود

در فرکانس پایین واکنش‌های انتقال بار و طبیعت خازنی لایهٔ دوگانه الکتریکی را نشان می‌دهد.

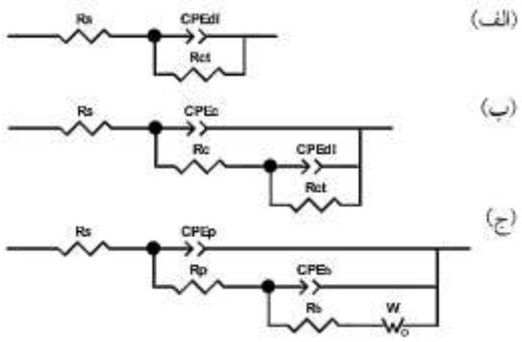


(الف)



(ب)

شکل ۸ نمودارهای: (الف) نایکوئیست و (ب) فاز و باد نمونه‌های بدون پوشش و پوشش‌داده‌شده



شکل ۹ مدار معادل پیشنهادی طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نمونه‌های بدون پوشش و پوشش‌داده‌شده: (الف) Ti و TiN، (ب) TiO_2-N و (ج) TiO_2

جدول ۵ نتایج نمودار طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نمونه‌های بدون پوشش و پوشش‌داده‌شده

نمونه	R_s ($\Omega.cm^2$)	$C_{p\&c}$ –T ($\mu F/cm^2$)	$C_{p\&c}$–P	$R_{p\&c}$ ($\Omega.cm^2$)	C_b –T ($\mu F/cm^2$)	C_b –P	R_b ($K\Omega.cm^2$)	C_{dl} –T ($\mu F/cm^2$)	C_{dl} –P	R_{tc} ($K\Omega.cm^2$)	W_o-T	W_o-P	W ($K\Omega.cm^2$)
بدون پوشش	۶/۴۶	–	–	–	–	–	–	۳۳/۲۳۰	۰/۹۱۵	۱۰۸	–	–	–
TiN	۲۱/۸	–	–	–	–	–	–	۱۰/۰۷۶	۰/۸۵۴	۱۹۱	–	–	–
TiO_2	۶۳/۸۹	۸/۱۷۹	۰/۶۵۲	۹۳۳	۱/۷۰۲	۰/۵۵۱	۷	–	–	–	۰/۹۸۶	۰/۵	۹۸۳
TiO_2-N	۴۹/۲	۶/۴۲۵	۰/۶۱۷	۵۰۰	–	–	–	۰/۷۶۷	۰/۹۳۲	۵۸۷	–	–	–

در مدارهای ارائه‌شدهٔ R_s به‌معنی مقاومت محلول بین الکترود کار و الکترود مرجع، R_{ct}، R_c، R_p و R_b به‌ترتیب مقاومت انتقال بار، لایهٔ نیتریدی، لایهٔ متخلخل خارجی و مقاومت لایهٔ متراکم داخلی هستند. W_o نیز امپدانس واربرگ باز است که به‌صورت موازی با نیم‌حلقهٔ خازنی لایهٔ متراکم بسته شده است. به‌دلیل ناهمگونی‌های لایه‌های نیتریدی، متخلخل و متراکم برای نمونه‌های پوشش‌دار و ناهمواری‌های سطح نمونهٔ بدون پوشش، واکنش‌های الکتروشیمیایی این لایه‌ها با تعریف عنصر فاز ثابت (CPE) (constant phase element) مشخص شده است. از عنصر فاز ثابت به‌جای خازن ایدئال استفاده می‌شود که تفاوت این ۲عنصر در فرمول امپدانس خودش را نشان می‌دهد:

امپدانس خازن برابر ا ست با: $Z = 1/j\omega c$ و این مقدار برای CPE برابر است با: $Z = 1/(Y_0 j\omega)^n$ که در این فرمول ها C به‌معنی ظرفیت خازن، ω فاز، Y_0 ادمیتانس (برعکس امپدانس و معادل پارامتر ظرفیت در خازن ایدئال) و j عبارت موهومی $\sqrt{-1}$ است. همان‌طور که دیده می‌شود، اختلاف این‌دو فقط در یک توان n است که این مقدار عددی بین صفر و یک است، مقدار صفر آن مقاومت ایدئال و مقدار یک آن خازن ایدئال را تداعی می‌کند [۳۸]. نمودارهای باد حاصل از آزمون EIS به قرار زیر است:

نمودارها شامل ۲حالت مجزا هستند، یکی مربوط به تغییرات فاز برحسب لگاریتم فرکانس (عموماً گنبدی‌شکل) و دیگری تغییرات لگاریتم امپدانس برحسب لگاریتم فرکانس است. انتقال ماکزیمم نمودار زاویه فاز به‌سمت راست در منحنی مربوط به نمونهٔ TiO_2 نسبت به دیگر نمونه‌ها مشهود است. هر چقدر که نقطه ماکزیمم این نمودار به‌سمت راست میل پیدا کند، بیانگر بالاتربودن خواص حفاظتی سطح در برابر خوردگی است. از مهم‌ترین منحنی‌های EIS، منحنی تغییرات لگاریتم امپدانس برحسب لگاریتم فرکانس است. سمت راست نمودار (امپدانس در بیشترین فرکانس) بیانگر مقاومت محلول R_s است. به‌دلیل اینکه اگر فرکانس سینوسی واردشده به مدار بسیار زیاد باشد، عملاً خان (عنصر فاز ثابت) به‌سرعت پر می‌شود و عملاً مانند یک اتصال کوتاه عمل می‌کند. بنابراین، جریان به‌طور کامل از شاخه مربوط به خازن عبور می‌کند و اصلاً مقاومت انتقال شارژ را در برابر خود نمی‌بیند، بنابراین یگانه مقاومتی که در برابر عبور جریان است، مقاومت محلول است. سمت چپ (امپدانس در کمترین فرکانس) بیانگر مجموع مقاومت‌هاست که عملاً به‌دلیل این‌که مقاومت محلول در برابر مقاومت لایه اکسیدی سطح و مقاومت پلاریزاسیون خوردگی قابل اغماض است، این مقدار را می‌توان به مقاومت کل سیستم نسبت داد. به‌دلیل این‌که اگر در مدار الکتروشیمیایی فرض کنیم فرکانس آن‌قدر کم باشد که عملاً بتوان جریان را DC فرض کرد (سینوسی نباشد)، در این صورت در همان میکرو ثانیهٔ ابتدایی خازن پر می‌شود و دیگر اجازه عبور جریان از شاخه خود را نمی‌دهد. پس جریان از مقاومت‌ها (به‌صورت سری) عبور می‌کند و مجموع مقاومت‌ها را در برابر خود می‌بیند، پس هر چقدر سمت چپ نمودار بالاتر باشد، بیانگر مقاومت بیشتر است [39]. نکتهٔ مهم دیگری را باید درباره امپدانس واربرگ مدنظر داشت، در مدل فیزیکی استفاده‌شده برای به‌دست‌آوردن روابط مربوط به این عنصر امپدانس از فرض بی‌نهایت‌بودن ضخامت لایهٔ نفوذی استفاده می‌شود. یعنی فرض بر این است که گونهٔ نفوذکننده از فواصل کاملاً دور و از بطن محلول به سطح الکترود نفوذ می‌کند. با استفاده از این فرض و همان‌طور که بر روی نمودار نایکوئیست برای امپدانس

واربرگ مشخص است، در حد جریان DC از لحاظ نظری امپدانس واربرگ به‌سمت بی‌نهایت میل می‌کند و این از نظر فیزیکی با مقاومت بی‌نهایت برای سیستم الکتروشیمی در حد DC متناظر است، ولی درعمل فرض بی‌نهایت‌بودن ضخامت لایهٔ نفوذ جای خود را به ضخامت محدود و مقاومت سیستم می‌دهد [۴۰].

در نمودارهای امپدانس الکتروشیمیایی، افزوده‌شدن مقادیر المان خازنی نشان از ورود یون‌ها و محلول خورنده به پو شش دارد و به‌طورکلی کاهش مقاومت پو شش ا ست که با کاهش مقاومت مربوط به این المان‌ها همراه می‌شود. همچنین همان‌طور که دیده می‌شود، برای نشان‌دادن ظرفیت خازنی پوشش‌ها از المان‌های فاز ثابت استفاده شده است که علت آن ایدئال‌نبودن پوشش‌ها به‌علت نقایص سطحی موجود ا ست یا به‌عبارتی ترک‌ها و حفرات تخلیهٔ برجامانده روی سطح پوشش موجب خارج‌شدن این ظرفیت از حالت ایدئال می‌شود. باتوجه‌به جدول ۵، نمونه‌های پوشش‌دار نسبت به زیرلایهٔ بدون پوشش مقدار مقاومت بیشتری را نشان می‌دهند که این امر بیانگر مقاومت بیشتر در برابر خوردگی است. به‌علاوه هر ۲پوشش متراکم داخلی و متخلخل خارجی، ظرفیت خازنی به‌مراتب پایین‌تری دارند که این امر نیز بیانگر مقاومت بیشتر نمونهٔ پو شش‌دار PEO و دوپلکس در برابر خوردگی است. برای توجیه مقدار پایین ظرفیت خازنی در افزایش مقاومت به خوردگی می‌توان گفت که هرچه مقدار ظرفیت خازن کمتر باشد، با مصرف جریان کمتر شارژ می‌شود و از مدار خارج می‌شود. با خارج شدن خازن از مدار دیگر جریان برقرار نیست، زیرا با شارژشدن خازن، جریان از آن عبور نمی‌کند و مدار قطع می‌شود. لایهٔ اکسیدی متراکم بر روی سطح تیتانیم نیز چنین حالتی دارد و مانند یک خازن پس از شارژشدن کامل، با خارج‌شدن از مدار، مدار الکتریکی را قطع می‌کند و درنتیجه نرخ خوردگی فلز را کاهش می‌دهد [۳۸]. با مشاهدهٔ نمودارهای EIS و داده‌های به‌دست‌آمده می‌توان نتیجه گرفت که مقاومت به خوردگی نمونه با پوشش اکسایش الکترولیتی پلاسمایی بهتر از نمونهٔ بدون پوشش است.

به‌طورکلی برای نمونه‌های TiO_2 و TiO_2-N، می‌توان گفت به‌دلیل نفوذ آسان محلول خورنده به حفرات لایهٔ خارجی، این لایه اثر چندانی در طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی از خود نشان نداده است. بنابراین، این لایه نقشی در مقاومت به خوردگی ندارد. ازاین‌رو منطقی است که لایهٔ داخلی پو شش را به‌عنوان سدی در برابر حملات خوردگی بپذیریم. این لایه سدی فیزیکی در برابر محلول خورنده ایجاد می‌کند و سبب افزایش مقاومت به خوردگی می‌شود.

نتیجه‌گیری

۱. انجام فرایند نیتراسیون گازی بر روی سطح تیتانیم و اکسید تیتانیم مشخص کرد که نیتروژن در سطح نمونه‌ها نفوذ کرده و باعث ایجاد فازهای TiN، TiO_2-N و $TiO_{0.34}N_{0.74}$ شده است. همچنین در راستای تأیید آنالیز پراش پرتو ایکس، آنالیز FTIR انجام شد و نشان داد که در نمونهٔ اکسید تیتانیم نیترورەشده پیوندهای نیتروژن با اکسیژن به‌وجود آمده است؛

۲. بررسی مورفولوژی ساختار نمونه‌های TiN و TiO_2-N نشان داد که ساختار نمونهٔ TiN دارای ظاهری متراکم همراه با چاله‌هایی در سطح است، درحالی‌که ساختار نمونهٔ TiO_2-N مشابه نمونهٔ TiO_2 است، با این تفاوت که در کنار حفرات موجود ذرات کروی‌شکل پدید آمده است. ساختار نمونه‌های یادشده در این مرحله به‌ترتیب ۳/۳ و ۸/۷میکرون اندازه‌گیری شد، به‌طوری‌که نمونهٔ TiO_2-N علاوه بر لایهٔ اکسیدی یک لایهٔ نازک TiN روی سطح تشکیل شده است که این تحلیل در آنالیز اسکن خطی مقطع این نمونه کاملاً مشهود است؛

۳. رفتار خوردگی نمونه‌های پوشش‌دار TiO_2، TiN و TiO_2-N نشان داد که بیشترین مقاومت به خوردگی مربوط به نمونهٔ TiO_2 است که دلیل آن عایق‌بودن پوشش و درنتیجه انتقال الکترون و تبادل بار الکتریکی کمتر گمانه زده شده است.

مراجع

۱. م. شکوه‌فر، چ. دهقانیان، م. منتظری، «اعمال پوشش به‌روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی روی تیتانیم در دو الکترولیت مختلف و بررسی رفتار خوردگی آن»، چهارمین همایش مشترک انجمن مهندسان متالورژی و جامعه علمی ریخته‌گران ایران، ص ۲۶۰۲–۲۶۱۶، تهران، (۱۳۸۹).

2. Quintero, D., Galvis, O., Calder´on, J. A., Casta˜no, J. G., Echeverr´ıa, F., "Effect of electrochemical parameters on the formation of anodic films on commercially pure titanium by plasma electrolytic oxidation", *Surface & Coatings Technology*, No. 258, Vol. 258, pp. 1223-1231, (2014).

۳. آ. فتاح الحسینی، س. ا. گشتی، «بررسی رفتار الکترو شیمیایی تیتانیم خالص تجاری در محلول‌های اسید سولفوریک»، علوم و مهندسی سطح، شماره ۲۱، ص ۲۱–۳۱، (۱۳۹۳).

4. Alves de Souza, K., Robin, A., "Influence of concentration and temperature on the corrosion behavior of titanium, titanium-20 and 40 % tantalum alloys and tantalum in sulfuric acid solutions", *Materials Chemistry and Physics*, No. 103, Vol. 103, pp. 351–360, (2007).

5. Gonza´lez, J. E. G., Mirza-Rosca, J. C., "Study of the corrosion behavior of titanium and some of its alloys for biomedical and dental implant applications", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, No. 471, Vol. 471, pp. 109–115, (1999).

6. Petit, J. A., Chatainier, G., Dabosi, F., "Inhibitors for the corrosion of reactive metals: titanium and zirconium and their alloys in acid media", *Corrosion Science*, No. 21, Vol. 21, pp. 279-299, (1981).

۷. س. شکاری مکی‌آبادی نژاد، م. رشیدی هویه، م. گشتاسبی راد، «آندایزینگ تیتانیم و بررسی عوامل مؤثر بر ضخامت و رنگ اکسید آن»، بیست‌ویکمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران و هفتمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران، ص ۶۸۹–۶۹۲، دانشگاه شهید بهشتی، (۱۳۹۳).

8. Şerban, V., Roşu, R. A., Bucur, A. I., Pascu, D. R., "Deposition of titanium nitride layers by electric arc reactive plasma spraying method", *Applied Surface Science*, Vol. 265, pp. 245-249, (2013).

9. Kim, S., Lee, S., Kwak, S., Kim, C., Kim, K., "Nano porous anodic oxidation titanium enhances cell proliferation and differentiation of immortalized mouse embryonic cells", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 228, pp. S37-S40, (2013).

10. Harada, Y., Kumai, S., "Effect of ceramics coating using sol–gel processing on corrosion resistance and age hardening of AZ80 magnesium alloy substrate", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 228, pp. 59-67, (2013).

11. Lukaszkowicz, K., Czyzniewski, A., Kwasny, W., Pancielejko, M., "Structure and mechanical properties of PVD coatings deposited onto the X40CrMoV5-1 hot work tool steel substrate", *Vacuum*, Vol. 86, pp. 1186-1194, (2012).

۱۲. م. رکنیان، آ. فتاح الحسینی، س. ا. گشتی، «بررسی رفتار خوردگی پوشش سرامیکی ایجاد شده به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی روی زیرلایه تیتانیم خاص تجاری در محیط شبیه‌سازی بدن»، علوم و مهندسی خوردگی، شماره ۱۲، ص ۵۹– ۷۰، (۱۳۹۵).

۱۳. ا. دانش پژوه، آ. زارع بیدکی، م. حاجی صفری، «بررسی تأثیر زمان فرایند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی بر رفتار خوردگی آلیاژ Zr-13Nb-Ti در محلول رینگر هوازدایی‌شده»، فرایندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۱، شماره ۲، ص ۱۴۷–۱۵۵، (۱۳۹۶).

14. Gu, W. C., Lv, G. H., Chen, H., Chen, G. L., Feng, W. R., Zhang, G. L., Yang, S. Z., "Investigation of

morphology and composition of plasma electrolytic oxidation coatings in systems of Na_2SiO_3–NaOH and $(NaPO_3)_6$–NaOH", *journal of material processing technology*, No. 182, pp.28-33, (2007).

15. Gnedenkov, S. V., Khrisanfova, O. A., Zavidnaya, A. G., Sinebrukhov, S. L., Kovryanov, A. N., Scorobogatova, T. M., Gordienko, P. S., " Production of hard and heat-resistant coatings on aluminium using a plasma micro-discharge", *surface and coatings technology*, No. 123, pp. 24-28, (2000).
16. lian, J., Luo, Z., Qi, S., Sun, X., "stracture antiwear behavior of micro-arc oxidation coating on aluminium alloy", *surface and coatings technology*, No. 154, pp. 1-7, (2007).
17. Lv, G., Gu, W., Chen, H., Feng, W., Khosa, M. L., Erwu, L. L., Zhang, N. G., Yang, S. Z., "Characteristic of ceramic coatings on aluminum by plasma electrolytic oxidation in silicate and phosphate electrolyte", *applied surface science*, No. 253, pp. 2974-2952, (2006).
18. Curran, J. A., Clyne, T.W., "Thermo-physical properties of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium", *surface and coatings technology*, No. 199, pp.168-176, (2005).
19. Matykina, E., Berkani, A., Skeldon, P., Thompson, G. E., "Real- time imaging of coating growth during plasma electrolytic oxidation of titanium", *Electrochimica Acta*, No.53, pp.1987–1994, (2007).
20. علم‌خواه، ح، «*ایجاد پوشش‌های نانوساختار TiN بر روی فولاد $AISI\ H_{11}$ نیتروژن‌دهی پلاسمایی‌شده با استفاده از روش PACVD*»، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس، (۱۳۸۸).
21. Zhecheva, A., Sha, A., Malinov, S., Long, A., "Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods", *Surface & Coatings Technology*, No.200, pp.2192 – 2207, (2005).
22. Zukalova, M., Prochazka, J., Bastl, Z., Duchoslav, J., Rubacek, L., Havlicek, D., Kavan, L., "Facile Conversion of Electrospun TiO_2 into Titanium Nitride/Oxynitride Fibers", *Chem. Mater*, No. 22, pp. 4045–4055, (2010).
23. Maleki-Ghaleh, H., Khalil-Allafi, J., Aghaie, E., Siadat, M. H., "Effect of TiO_2–Ti and TiO_2–TiN composite coatings on corrosion behavior of NiTi alloy", *Surface and Interface Analysis*, Vol. 47, pp. 99–104, (2015).
24. نیازی، ح و گلستانی‌فرد، ف و شاهمیری، م، «*افزایش مقاومت به خوردگی موضعی تیتانیم خالص تجاری در محیط اسید سولفوریک با استفاده از روش اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی*»، مواد نوین، جلد ٦، شماره ۲، ص ۱۲۷–۱۳۸، (۱۳۹٤).
25. Xiaohong, W., Zhaohua, J., Huiling, L., Shigang, X., Xinguo, H., "Photo-catalytic activity of titanium dioxide thin films prepared by micro-plasma oxidation method", *Thin Solid Films*, No. 441, pp.130–134, (2003).
26. Bok Lee, D., Pohrelyuk, I., Yaskiv, O., Lee, J. C., "Gas nitriding and subsequent oxidation of Ti-6Al- 4V alloys ", Nanoscale Research Letters, Vol. 7, No. 21, pp. 1-5, (2012).
27. Perillo, P. M., "Corrosion Behaviour of Titanium Nitride Coating on Titanium and Zircaloy-4", *American Journal of Materials Science and Application*, No. 3, Vol. 2, pp. 18-25, (2015).
28. احمدپور، ا، حقیقی اصل، ع، فلاح، ن، «*سنتز نانو دی‌اکسید تیتانیم دوپ شده با نیتروژن به‌منظور مدل سازی تصفیه فتوکاتالیستی پساب اسپنت کاستیک صنایع پتروشیمی در نور مرئی با استفاده از روش طراحی آزمایش*»، شیمی کاربردی، دوره ۱۲، شماره ٤۲، ص ۲۵۳–۲۸۵، (۱۳٦).

۲۹. علی‌اف خضرایی، م ، بخشی، ر ، مرادی، م.ح ، صبور روح‌اقدم، ع، *«پوشش‌های اکسیدی نانو ساختار»*، فدک ایساتیس، تهران، (۱۳۹٤).

30. Li, H., Cui, Z., Li, Z., Zhu, S., Yang, X., "Surface modification by gas nitriding for improving cavitation erosion resistance of CP-Ti", *Applied Surface Science*, No. 298, pp.164–170, (2014).

۳۱. ح. ر. باقری، م. علی‌اف خضرایی، ه. فخرنبوی، م. قیطانی، ح. ر. مسیحا، ع. ر. صبور روح اقدم، *«بررسی اثر نانوبلوری‌سازی بر تغییر خواص پوشش اکسیداسیون پالسمایی الکترولیتی آلیاژ AZ31B»*، فصلنامه علوم و مهندسی خوردگی، شماره ۹، ص ۷۷-۸۹، (۱۳۹۵).

32. Yu, S., "Corrosion Resistance of Titanium Alloys", *in Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, ed: ASM International*, Vol. 13A, pp. 703–711, (2003).

۳۳. کریم‌زاده، ن، *«بررسی رفتار خوردگی و تریبوخوردگی فولاد زنگ‌نزن ۳۱٦ تحت عملیات تیتراسیون پلاسمایی و نیتراسیون- اکسیداسیون پلاسمایی»*، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف‌آباد، (۱۳۹۱).

۳٤. شریفی، ح، علی‌اف خضرایی، م، عرفانی‌فر، ا، صبور روح‌القدم، ع، *«بررسی مورفولوژی و خواص خوردگی پوشش‌های نانوکامپوزیتی اکسیداسیون پلاسمایی الکترولیتی تشکیل‌شده در الکترولیت حاوی پنی‌سیلین بر روی تیتانیم»*، علوم و مهندسی خوردگی، شماره ۷، ص ٤۵-٥٦، پاییز، (۱۳۹٤).

35. Tsunekawa, S., Aoki, Y., Habazaki, H., "Two-step plasma electrolytic oxidation of Ti–15V–3Al–3Cr–3Sn for wear-resistant and adhesive coating", *Surface & Coatings Technology*, No. 205, pp. 4732–4740, (2011).

۳٦. مولایی، م، فتاح الحسینی، آ، گشتی، س.ا، *«بررسی ریز ساختار و رفتار خوردگی پوشش سرامیکی ایجاد شده به‌روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی روی سطح آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲٤»*، علم و مهندسی سرامیک، دوره ۵، شماره ۱، ص ۲۳-۳۳، بهار، (۱۳۹۵).

37. Venkateswarlu, K., Rameshbabu, N., Sreekanth, D., Bose, A. C., Muthupandi, V., Subramanian, S., "Fabrication and characterization of micro-arc oxidized fluoride containing titania films on Cp Ti", *Ceramics International*, No.39, pp.801–812, (2013).

۳۸. شکوه‌فر، م، دهقانیان، چ، *«اعمال پوشش اکسیدی به‌روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی روی تیتانیم در الکترولیت‌های پایه کربناتی و بررسی رفتار خوردگی»*، مهندسی متالورژی، شماره ۳۸، ص ٦۳-٦۹، تابستان، (۱۳۸۹).

39. Li, Q., Liang, J., Wang, Q., "Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Lightweight Metals", *Modern Surface Engineering Treatments, ed. By M. Aliofkhazraei*, pp.75-99, Intech, (2013).

٤۰. حسینی، م، احدزاده، ا، *«طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)- مبانی و کاربردها»*، انجمن خوردگی ایران، تهران، (۱۳۹۰).